

Abb. 2. Koordination der Anionen um eine  $\text{In}_3$ -Gruppe. Die In-Atome sind durch fette schwarze Striche verbunden. Für eines der Anionenpolyeder ist eine Darstellung der Flächen gewählt.

auch<sup>[13]</sup>). Abbildung 2 zeigt die verzerrte Anionenkoordination. Die Anionenpolyeder – eines ist durch Schraffur hervorgehoben – sind in Richtung benachbarter Kationen offen. Die Repulsion zwischen den  $\text{ns}^2$ -Zentren und den edelgaskonfigurierten Anionen wird minimiert (siehe auch<sup>[14], [15]</sup>), indem einsame Elektronenpaare mit starker Exzentrizität<sup>[16]</sup> auf gemeinsame Räume hin orientiert sind. Die Verringerung der Ionizität durch die kleinere Elektronegativität  $\text{ns}^2$ -konfigurierter Kationen<sup>[17]</sup> und die „gegenseitige Abschirmung“ der positiven Ladungszentren durch die  $\text{s}^2$ -Elektronen<sup>[13]</sup> tragen zur Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Strukturen bei.

eingegangen am 25. Januar 1991 [Z 4403]

- [1] J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 905.
- [2] C. P. J. M. van der Vorst, G. C. Verschoor, W. J. A. Maaskant, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 3333.
- [3] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 39.
- [4] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 445 (1978) 140.
- [5] D. H. Templeton, G. F. Carter: *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 940.
- [6] M. A. Seyed Sadjadi, P. Vitse, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 292.
- [7] R. J. Clark, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4764.
- [8] A. P. Palkin, N. V. Ostrikova, T. N. Vigutova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 8 (1963) 1344.
- [9] P. I. Fedorov, N. S. Malova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 13 (1968) 1309.
- [10] G. Meyer, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 503 (1983) 126.
- [11] H. P. Beck, D. Wilhelm, A. Hartl-Gunselmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] Kristallographische Daten von  $\text{In}_3\text{Cl}_6$ : hellgelbe Kristalle;  $F_p = 250^\circ\text{C}$ , kubisch, Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  (Nr. 205),  $a = 12.218(3)\text{\AA}$ ,  $V = 1823.9\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.09 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 99 \text{ cm}^{-1}$ , 10810 Reflexe bei Raumtemperatur mit einem Huber-Diffraktometer gemessen, davon 546 unabhängig; alle werden als beobachtet angenommen ( $I > 3.0\sigma(I)$ ). Nach Datenreduktion mit CRYSTAN [18] wurde die Struktur mit direkten Methoden gelöst und nach Anwendung einer Absorptionskorrektur (DIFABS [21]) mit der Methode der kleinen Fehlerquadrate (volle Matrix) SHELLX [20] verfeinert.  $R = 0.046$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55290, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. P. Beck, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 562 (1988) 105.
- [14] C. P. J. M. van der Vorst, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 655.
- [15] C. P. J. M. van der Vorst, W. J. A. Maaskant, *J. Solid State Chem.* 34 (1980) 301.
- [16] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 1.
- [17] R. T. Sanderson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1856.
- [18] H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm: *CRYSTAN, A Crystallographic Program System for Minicomputers*, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 609.
- [20] G. M. Sheldrick: *SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; *SHELXS-86, FORTRAN-77 Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data*, Göttingen 1986.
- [21] N. Walker, D. Stuart: *DIFABS, A Program for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects*, Chemistry Department, Queen Mary College, London 1983.

## Endohedrale Clusterverbindungen: Einbau von Helium in $\text{C}_{60}^+$ - und $\text{C}_{70}^+$ -Fullerene durch Kollisionsexperimente \*\*

Von Thomas Weiske, Diethard K. Böhme, Jan Hrušák, Wolfgang Krätschmer und Helmut Schwarz\*

Dr. Curt Brunnée gewidmet

Unter allen Kohlenstoff-Clustern  $\text{C}_x^{[1]}$  kommt dem  $\text{C}_{60}^-$ -Fulleren, der „dritten allotropen Form des Kohlenstoffs“<sup>[2]</sup>, derzeit das größte Interesse zu, eröffnet doch die Methode von Krätschmer, Huffman et al.<sup>[3]</sup> einen bequemen Weg zur Herstellung makroskopischer Mengen der begehrten Verbindung. Binnen kürzester Zeit wurden genügend experimentelle Befunde präsentiert<sup>[1–3]</sup>, die den visionären Vorschlag<sup>[4, 5]</sup>, daß es sich bei  $\text{C}_{60}$  um den berühmten Ikosaeder der  $I_h$ -Punktgruppe handelt, bestätigten.

Wie sieht es mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften von  $\text{C}_{60}$  aus? Erste Ergebnisse weisen beispielsweise darauf hin, daß dotiertes  $\text{C}_{60}$  als dreidimensionaler organischer Leiter angesehen werden kann<sup>[6]</sup>, ferner gelingt die Birch-Reduktion zu  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ <sup>[7]</sup>, und kürzlich wurde berichtet<sup>[8]</sup>, daß über die Polyanionen bis zu 24 Methylgruppen in  $\text{C}_{60}$  eingebaut werden können. Gibt es von  $\text{C}_{60}$  oder seinem Radikalkation  $\text{C}_{60}^+$  auch eine „endohedrale“, im Innern des Käfigs stattfindende Chemie? Während die Theorie für  $\text{C}_{60}$  die Existenz diverser Einschlüßverbindungen mit interessanten Eigenschaften postuliert<sup>[9]</sup>, wurden die experimentellen Befunde zur Erzeugung von  $\text{C}_x\text{M}$ -Clustern ( $x \geq 60$ ;  $\text{M} = \text{La}, \text{Cu}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) durch simultane Laserverdampfung einer Salz/Graphit-Mischung unterschiedlich interpretiert: Smalley et al.<sup>[10]</sup> deuten ihre Befunde als Indiz für die Erzeugung eines sphärisch aufgebauten  $\text{C}_x$ -Clusters, in dessen Innenraum sich das Metall befindet; Kalldor et al.<sup>[11]</sup> vertreten hingegen die Ansicht, daß es sich beispielsweise bei  $\text{C}_{60}\text{La}$  um einen leeren  $\text{C}_{60}$ -Cluster handelt, bei dem das Metall an der Außenfläche „haftet“.

Wir berichten hier über ein Molekularstrahlexperiment, bei dem massenselektierte  $\text{C}_{60}^+$ - und  $\text{C}_{70}^+$ -Ionen, erzeugt durch 70eV-Elektronenstoßionisation von  $\text{C}_{60}^-$  bzw.  $\text{C}_{70}^-$ -Fulleren, mit stationären Neutralgasen N kollidieren; hierbei entstehen in Abhängigkeit von der Natur des Stoßgases auch Produkte, die an dem Einbau von N keinen Zweifel lassen<sup>[12]</sup>.

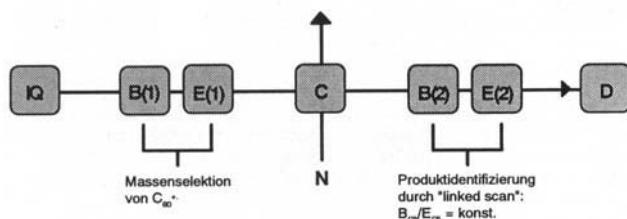
Frühere Experimente haben wohl belegt<sup>[13]</sup>, daß hochbeschleunigte  $\text{C}_{60}^+$ - und  $\text{C}_{70}^+$ -Ionen unimolekular  $\text{C}_2$  und unter Stoßanregung (collisional activation, CA<sup>[14]</sup>) geradzahlige  $\text{C}_n$ -Einheiten verlieren ( $n = 2, 4, 6$  etc.); über den Einbau von N wurde allerdings nicht berichtet. Dies hängt möglicherweise mit dem limitierten Leistungsvermögen der benutzten Massenspektrometer zusammen, die bestimmte Experimente nicht zulassen. In der von uns verwendeten Viersektoren-

\* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Prof. D. K. Böhme  
Department of Chemistry and  
Centre for Research in Earth and Space Science  
York University  
North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

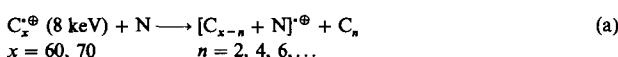
Dr. J. Hrušák  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften  
Heyrovsky-Platz 2, CS-16202 Prag (Tschechoslowakei)  
Dr. W. Krätschmer  
Max-Planck-Institut für Kernphysik  
Postfach 10 39 80, W-6900 Heidelberg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. K. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt Senior Award.



Schema 1. Aufbau des verwendeten Tandem-Massenspektrometers: IQ = Ionenquelle, B = magnetischer Sektor, C = Kollisionskammer, E = elektrischer Sektor, D = Ionenregistrierung, N = Neutralgas. Für eine komplette Beschreibung der Maschine siehe [15].

Maschine (Schema 1) läßt sich hingegen ein Experiment realisieren, mit dem der Einbau von N in der in Gleichung (a) beschriebenen Stoßreaktion überprüft werden kann.



Zu diesem Zweck werden auf 8 keV beschleunigte  $C_x^{+ \oplus}$ -Ionen ( $x = 60, 70$ ) im B(1)E(1)-Sektor massenselektiert (Auflösung  $m/\Delta m = 1500$ ) und anschließend in der Kollisionszelle C mit diversen Gasen N bei einer Primärstrahlreduktion auf ca. 25% zur Reaktion gebracht. Die Produkte dieser Hochenergiereaktion lassen sich durch eine kombinierte Impuls- und Energieanalyse ("linked scan":  $B(2)/E(2) = \text{konstant}$ <sup>[16]</sup>) registrieren und identifizieren. Führt man dieses Experiment mit Stoßgasen wie H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, Ar oder SF<sub>6</sub> durch, so werden ausschließlich Fragmente erzeugt, bei denen  $C_n$  ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) oder, weniger wahrscheinlich<sup>[13b]</sup>, mehrere Einheiten von C<sub>2</sub> abgespalten worden sind. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 1 für N = D<sub>2</sub> wiedergegeben. Für die übrigen Gase werden dieselben Prozesse beobachtet; als Folge der verschiedenen „Center-of-Mass“-Energien ( $E_{CM}$ ) der Stoßgase<sup>[17]</sup> sind die relativen Intensitäten allerdings ein wenig verschieden.

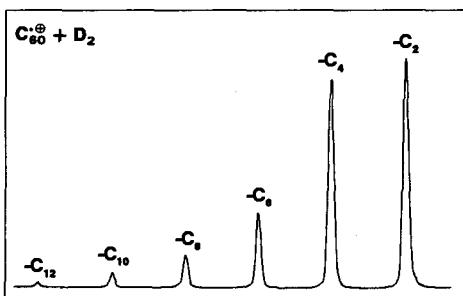


Abb. 1. CA-Massenspektrum von  $C_{60}^{+ \oplus}/D_2$ ;  $E_{CM} = 44.2 \text{ eV}$ .

Eine grundsätzlich andere Situation liegt vor, wenn Helium als Stoßgas verwendet wird (Abb. 2). Neben der Abspaltung von C<sub>n</sub> treten bei allen Signalen zusätzliche Signale bei höheren Massen auf, und die Massendifferenz  $\Delta m$  entspricht bei Verwendung von <sup>4</sup>He (Abb. 2 oben)  $\Delta m = 4$  und bei <sup>3</sup>He (Abb. 2 unten)  $\Delta m = 3$ . Da  $E_{CM}$  in den Experimenten mit D<sub>2</sub> und <sup>4</sup>He identisch ist, können die auftretenden Unterschiede nicht energetischer Natur sein, sondern müssen durch andere Faktoren (vermutlich Größe und Form) bedingt sein. Ganz analoge Resultate werden auch mit C<sub>70</sub><sup>+</sup> erhalten (Abb. 3): Während Helium eingebaut wird (Auftreten von [C<sub>70-n</sub>He]<sup>+</sup>-Signalen), liefern die übrigen Stoßpart-

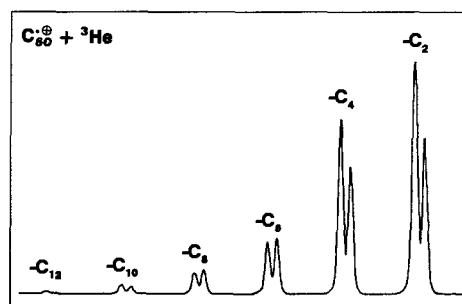
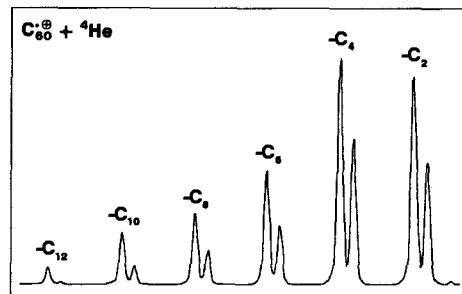


Abb. 2. CA-Massenspektren von C<sub>60</sub><sup>+</sup> mit <sup>4</sup>He ( $E_{CM} = 44.2 \text{ eV}$ ) (oben) und <sup>3</sup>He ( $E_{CM} = 33.2 \text{ eV}$ ) (unten).

ner nur kollisionsinduzierte Eliminierungen (Verlust von C<sub>n</sub>). Wesentlich erscheint uns die Beobachtung, daß aus C<sub>70</sub><sup>+</sup>/He auch das Fragment C<sub>60</sub><sup>+</sup>/He entsteht. Wenn Smalley's Argument<sup>[5b]</sup> zutrifft, daß der Verlust von C<sub>n</sub>-Einheiten mit einer "Reparatur" des Clusterkäfigs einhergeht, dann bedeutet unsere Beobachtung, daß es sich bei C<sub>60</sub><sup>+</sup>/He um den langgesuchten C<sub>60</sub>-Fulleren-Edelgaskomplex handelt<sup>[18]</sup>.

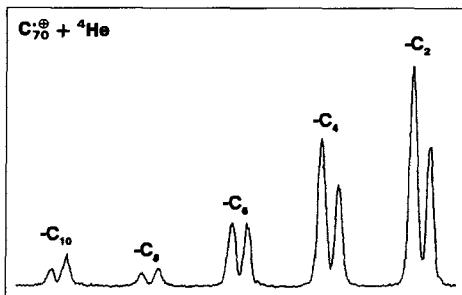


Abb. 3. CA-Massenspektrum von C<sub>70</sub><sup>+</sup> mit <sup>4</sup>He ( $E_{CM} = 37.9 \text{ eV}$ ).

Der Ort des Heliumatoms in den [C<sub>x-n</sub>He]<sup>+</sup>-Clustern läßt sich mit den hier beschriebenen Experimenten natürlich nicht bestimmen, aber es gibt indirekte Hinweise, daß es sich bei [C<sub>x-n</sub>He]<sup>+</sup> mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit um Einschlußverbindungen und nicht um Cluster-Ionen handelt, bei denen das Heliumatom an der Außenwand fixiert wäre. Nach Lifshitz et al.<sup>[13c]</sup> und Smalley et al.<sup>[19]</sup> werden für den Prozeß C<sub>60</sub><sup>+</sup> → C<sub>58</sub><sup>+</sup> + C<sub>2</sub> mindestens 4–5 eV benötigt; die Bindungsenergie von He zu beispielsweise C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> beträgt nach ab-initio-MO-Rechnungen<sup>[20]</sup> aber nur weniger als 0.2 eV. Sollte das Helium beim Stoßprozeß nicht in den Käfig eingeschlossen worden sein, dann müßte aus energetischen und kinetischen Gründen Helium den Komplex verlassen, bevor eine C<sub>2</sub>-Einheit abgespalten wird. Folglich sollte ein Massenzuwachs  $\Delta m = 3$  und 4 nicht auftreten. Dies wird nicht beobachtet. Ferner stellten wir fest, daß massenselektierte [C<sub>x</sub>He]<sup>+</sup>-Ionen unimolekular nicht He, sondern C<sub>2</sub> verlieren.

Welche Energie mag erforderlich sein, um ein Heliumatom in den Innenraum der  $C_x^{+}$ -Käfige ( $x = 60, 70$ ) zu bringen? In einer Modellrechnung für den erzwungenen Durchtritt von He durch eine  $C_6H_6$ - oder  $C_6H_6^{+}$ -Ebene erhalten wir als obere Grenze einen Wert von  $< 10$  eV<sup>[20]</sup>. Diese Energiebarriere<sup>[21]</sup>, deren Güte wir nicht überbetonen wollen, ist deutlich kleiner als die den Stoßkomplexen  $C_x^{+}/He$  ( $x = 60, 70$ ) zur Verfügung stehende kinetische Energie von  $> 30$  eV. Folglich ist ein „Einschleusen“ des Heliumatoms in den Innenraum der Cluster energetisch möglich.

Wir haben keine Zweifel, daß im Zuge der Kollision ein He-Atom in die  $C_x^{+}$ -Cluster ( $x = 60, 70$ ) eingebaut worden ist. Unsere Befunde und Überlegungen liefern einen ersten Mosaikstein für die Palette endohedraler Verbindungen von (ionisierten)  $C_x$ -Fullerenen<sup>[2, 9, 22]</sup>.

Eingegangen am 23. Mai 1991 [Z 4647]

- [18]  $C_{60}^{+}/He$  oder  $C_{70}^{+}/He$  in einem Hochenergie-Stoßexperiment nach Gleichung (a) zu erzeugen, ist aus kinematischen Gründen grundsätzlich unmöglich. Wir planen aber Experimente mit „langsam“  $C_x^{+}$ -Ionen und beabsichtigen ferner, die  $C_x^{+}/He$ -Spezies einem Neutralisations-Reionisations-Experiment zu unterwerfen. Dieses Experiment, das derzeit aus Intensitätsgründen noch nicht durchgeführt worden ist, wird auch die Frage beantworten, ob neutrale  $C_x$ -He-Cluster existieren.
- [19] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 220.
- [20] Die ab-initio-MO-Rechnungen wurden auf einem MP2/6-31G \*\*/MP2/3-21G \*-Niveau durchgeführt. Von Rechnungen unter Verwendung größerer Basissätze erwarten wir, daß sie sowohl für die Bindungsenergie von  $C_6H_6^{+}/He$  als auch für die Durchtrittsenergie von He durch  $C_6H_6$  und  $C_6H_6^{+}$  kleinere Werte liefern.
- [21] Für MNDO-Rechnungen zur Barriere der *endo* → *exo*-Wanderung von  $Li^{+}$  in  $C_x$ -Clustern siehe: D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3704.
- [22] Anmerkung bei der Korrektur (12. Juni 1991): Erste Experimente von  $C_{60}^{+}$  mit Ne ( $E_{CM} = 216$  eV) belegen, daß sich auch dieses Edelgas in die Cluster einbauen läßt (Entstehung von  $[C_{60-n}Ne]^{+}, n = 2-10$ ). Die „Ausbeute“ ist allerdings um einen Faktor 10 geringer als bei Verwendung von He.

- [1] Übersicht: W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1713.
- [2] a) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 103 (1991) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 70, zit. Lit.; b) J. S. Miller, *Adv. Mater.* 3 (1991) 262, zit. Lit.; c) F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* 103 (1991) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 678.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* 347 (1990) 354.
- [4] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* 25 (1970) 85.
- [5] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* 318 (1985) 162; b) zur Geschichte von Buckminsterfullerenen siehe: R. E. Smalley, *Sciences (N.Y.)* 31 (1991), Nr. 2, S. 22.
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature (London)* 350 (1991) 600.
- [7] R. E. Haufner, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Cinfolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8634.
- [8] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malkotra, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3205.
- [9] a) J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4139; b) J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3730; c) A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *ibid.* 94 (1991) 5004.
- [10] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Lin, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7779; b) F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4464.
- [11] a) D. M. Cox, D. J. Trevor, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2457; b) D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1588; c) A. Rosén, B. Wästberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8701.
- [12] Zum ersten Mal vorgetragen: D. K. Böhme, T. Weiske, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *39th Annu. Conf. Mass Spectrom. Allied Top. (ASMS)*, Nashville, TN, USA, 21. Mai 1991. – Von Dr. M. M. Ross, Naval Research Laboratory, Washington, D.C., erfuhren wir (28. Mai 1991), daß er im Anschluß an die ASMS-Tagung unsere Experimente wiederholt und die gleichen Ergebnisse erhalten hat.
- [13] a) P. P. Radi, M. T. Hsu, J. Brodbelt-Lustig, M. Kincon, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4817; b) A. B. Young, L. M. Cousins, A. G. Harrison, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 226; c) D. R. Luffer, K. H. Schram, *ibid.* 4 (1990) 552; d) P. P. Radi, M.-T. Hsu, M. E. Rincon, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 223; e) C. Lifshitz, M. Iraqi, T. Peres, J. E. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck; f) C. Lifshitz, M. Iraqi, T. Peres, J. E. Fischer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 5 (1991) 238; g) D. Schröder, D. Sülzle, *J. Chem. Phys.* 94 (1991), im Druck; h) R. J. Doyle, Jr., M. M. Ross, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [14] Übersichten: a) R. G. Cooks (Hrsg.): *Collision Spectroscopy*, Plenum, New York 1978; b) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; c) J. Bordas-Nagy, K. R. Jennings, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 100 (1990) 105.
- [15] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [16] J. R. Chapman: *Practical Organic Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, England 1985, Kapitel 6.
- [17] Die „Center-of-Mass“-Energie ( $E_{CM}$ ) bestimmt die beim Stoß eines Projektils A mit einem stationären Teilchen N maximal übertragene Energie. Es gilt folgender Zusammenhang:  $E_{CM} = E_A[m_N(m_N + m_A)^{-1}]$  mit  $E_A$  = kinetische Energie von A (entspricht 8000 eV im hier beschriebenen Experiment) und  $m_i$  den Massen von A bzw. N.

## Isolierte und kondensierte $Ta_2Ni_2$ -Cluster in den Schichttelluriden $Ta_2Ni_2Te_4$ und $Ta_2Ni_3Te_5$ \*\*

Von Wolfgang Tremel\*

*Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet*

Chalcogenide der frühen Übergangsmetalle sind in den vergangenen Jahren wegen ihrer physikalischen Eigenschaften (z. B. anisotrope optische oder elektrische Eigenschaften, Supraleitfähigkeit, Ladungsdichtewellen) intensiv untersucht worden<sup>[1]</sup>. Nahezu alle präparativen Untersuchungen beschränkten sich jedoch auf die Sulfide und Selenide<sup>[2]</sup>. Telluride blieben bis in jüngste Zeit unbeachtet<sup>[3]</sup>, obwohl sich ihre chemische Eigenständigkeit bereits bei einer formelmäßigen Gegenüberstellung einfacher binärer Verbindungen andeutet:  $NbSe_3$ <sup>[4]</sup> – eine der bestuntersuchten anorganischen Verbindungen überhaupt – hat kein Pendant bei den Telluriden,  $HfTe_5$ <sup>[5]</sup> und  $TaTe_4$ <sup>[6]</sup> wiederum sind ohne Gegenpart bei Sulfiden und Seleniden. Bei den Trichalcogeniden  $MQ_3$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) besteht zwar eine formelmäßige und strukturelle Übereinstimmung zwischen Sulfiden, Seleniden und Telluriden<sup>[7]</sup>, man findet hier jedoch signifikante Unterschiede in den Verbindungseigenschaften<sup>[8]</sup>.

Ausgangspunkt unserer Arbeiten war eine Untersuchung der elektronischen Strukturen der Schichtverbindungen  $MTe_2$  ( $M = Hf, Ta, W, Re$ )<sup>[9]</sup>. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen leiten sich von der  $CdI_2$ -Struktur ab. Die  $HfTe_2$ -Struktur ( $d^0$ -System) entspricht dem  $CdI_2$ -Aristotyp<sup>[10, 11]</sup>. Bei  $TaTe_2$  ( $d^1$ )<sup>[12]</sup>,  $WTe_2$  ( $d^2$ )<sup>[13]</sup> und  $ReSe_2$  ( $d^3$ )<sup>[14]</sup> begegnet man dagegen Strukturvarianten, deren Metall-Teilstrukturen in einer für die jeweilige Bandbesetzung charakteristischen Weise verzerrt sind. Durch Analyse der Bandstrukturen konnte gezeigt werden, daß der Strukturwechsel in dieser Verbindungsreihe elektronisch induziert ist<sup>[9]</sup>. Ein interessantes Teilergebnis dieser Untersuchung war, daß in  $TaTe_2$  die Ta-Ta-bindenden Orbitale nicht vollständig besetzt sind und daher eine gezielte Modifikation der Struktur, z. B. durch Kationeneinlagerung, möglich sein sollte.

\* Dr. W. Tremel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

\*\* Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Kennzeichen 05439 GXB 3 gefördert.